
Norme internationale



7395

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode dynamique massique

Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Mass dynamic method

Première édition — 1984-10-01

ITh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7395:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2047e73-4cc4-49ee-8a6c-94608fd04a39/iso-7395-1984>

CDU 543.27 : 53.089.68

Réf. n° : ISO 7395-1984 (F)

Descripteurs : analyse de gaz, étalonnage, mélange de gaz, préparation.

Prix basé sur 5 pages

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 7395 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 158.
Analyse des gaz.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2047e73-4cc4-49ee-8a6c-94608fd04a39/iso-7395-1984>

Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthode dynamique massique

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de production en continu de mélanges de gaz pour étalonnage. Elle peut être utilisée si les méthodes statiques sont inapplicables parce qu'un (ou plusieurs) constituant du mélange de gaz peut, soit être sorbé, soit réagir sur les matériaux des bouteilles destinées à le contenir, soit réagir avec d'autres constituants dans les conditions de stockage habituelles. Dans ces cas, le mélange doit être utilisé au fur et à mesure de sa production.

Pour des concentrations molaires supérieures à 0,01, la précision sur la concentration est meilleure que 2 % (en valeur relative).

La méthode peut fournir des mélanges pour étalonnage à débits allant jusqu'à 4 m³/h et à des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 2 bar*.

2 Référence

ISO 6142, *Analyse des gaz — Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage — Méthodes pondérales.*

3 Principe

Des bouteilles préalablement pesées, contenant séparément les divers constituants, sont reliées à une rampe de distribution dans laquelle chacun de ces constituants gazeux est introduit par l'intermédiaire de dispositifs qui assurent un débit constant. Le maintien de la constance des débits pendant toute la période de la production du mélange de gaz est indispensable. À la fin de cette période, les bouteilles sont à nouveau pesées.

La composition du mélange de gaz est calculée à partir de la différence de masse des bouteilles.

S'il est nécessaire de disposer de mélanges très dilués, les constituants mineurs doivent être fournis à partir de bouteilles dans lesquelles ces constituants sont déjà en mélange avec le gaz de complément, à condition que les réserves mentionnées dans le chapitre 1 soient respectées.

La composition du mélange ne peut être prévue avec précision mais elle est calculée après l'essai. Il n'est possible de produire qu'un mélange à la fois et les bouteilles doivent être pesées entre chaque préparation.

La concentration d'un constituant i est donnée par la formule

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^{j=n} \frac{m_j}{M_j}}$$

où

x_i est la concentration du constituant i , exprimée en fraction molaire;

m_i est la masse de constituant i utilisée pendant la préparation du mélange;

M_i est la masse molaire du constituant i ;

n est le nombre de constituants;

ISO 7395:1984 j est égal à 1, 2, ..., i , ..., n .

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2047e73-4cc4-49ec-8a6c->

iso-7395-1984

4 Appareillage — Description

Les bouteilles sont reliées à la rampe de distribution comme représenté à la figure 1. L'analyseur peut être soit l'analyseur à étalonner, soit un organe de contrôle de la constance de la concentration produite, ce pour l'étalonnage d'autres analyseurs. Il doit avoir été récemment évalué surtout en ce qui concerne les critères: temps de réponse, absence de dérive, répétabilité, et calibré au moins approximativement juste avant l'opération.

La taille de chaque bouteille est choisie de manière que la pesée avant et après l'essai permette de mesurer avec précision la quantité de gaz utilisée. La bouteille contenant le gaz de complément est placée à l'opposé de la chaîne analytique de manière à pouvoir purger la rampe de distribution et la ligne de transfert.

Chaque bouteille est raccordée à un régulateur de pression à deux étages et un robinet d'arrêt. Le régulateur de débit peut être raccordé soit directement s'il peut être pesé avec la bouteille soit par l'intermédiaire d'une pièce en té comme représenté à la figure 1. Les robinets d'arrêt V2, V3, V4 et V5 isolent le régulateur de pression, la pièce en té et le régulateur de débit. Le régulateur de débit peut être constitué par un orifice sonique, un régulateur électronique de débit ou une vanne à aiguille de grande précision. Il n'a pas besoin d'être étalonné avec précision puisque la composition du mélange est ensuite déterminée à partir des variations de masse.

* 1 bar = 10⁵ Pa

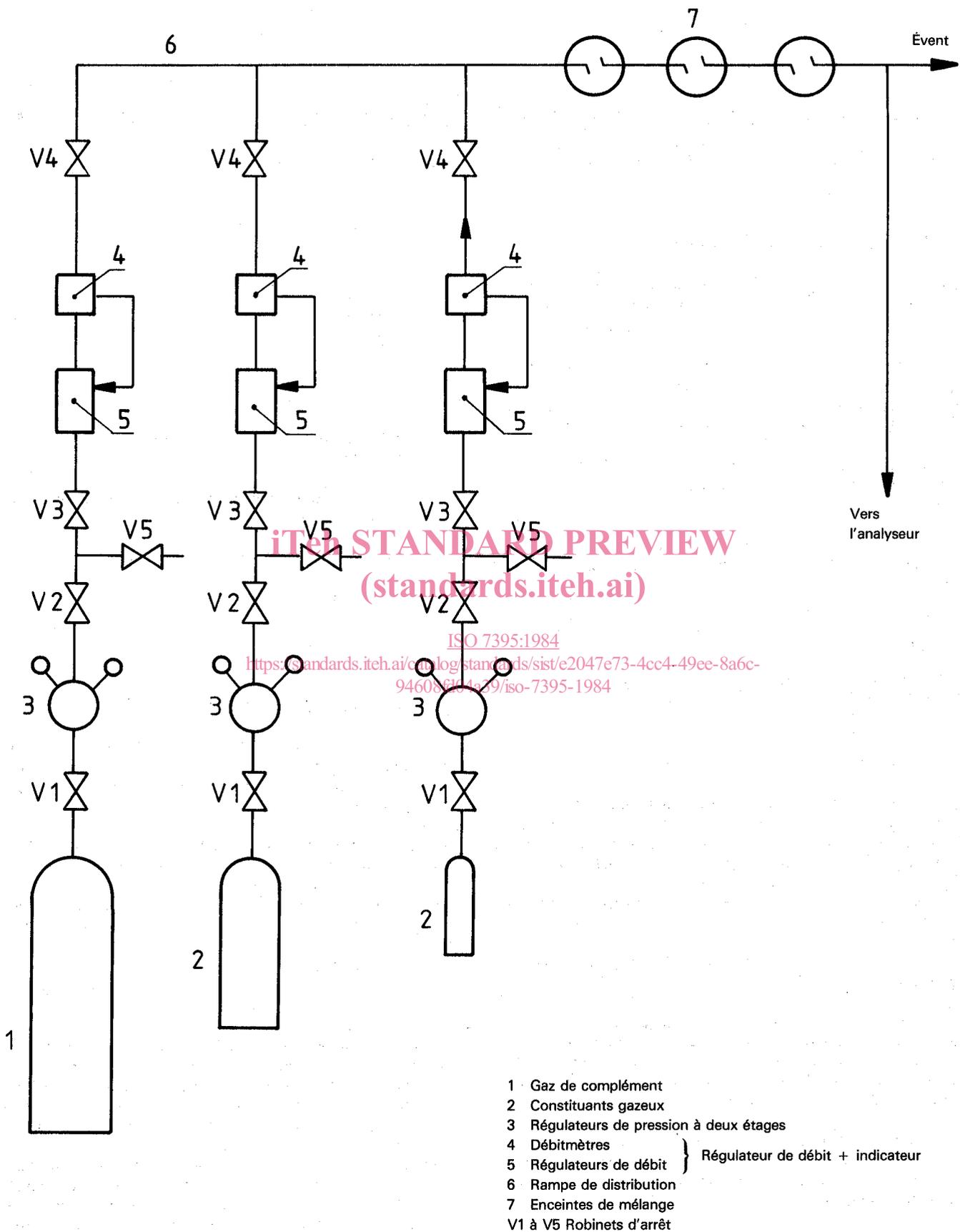


Figure 1 — Schéma de montage du système de mélange

Les enceintes de mélange [voir figure 1 (7)] doivent chacune être de volume suffisant pour permettre un mélange complet aux débits utilisés. Une lecture stable de l'analyseur indique que le mélange est satisfaisant.

Lorsque le mélange de gaz contient un constituant à une concentration qui est proche de celle de la saturation, il faut éviter toute chute de température qui risquerait d'entraîner une condensation.

NOTE — Si un composant du mélange est très réactif, les éléments du système de contrôle du débit ou des enceintes de mélange doivent alors être constitués de matériaux d'une résistance appropriée, par exemple en PTFE.

5 Mode opératoire

Il peut être pratique de procéder à un essai préliminaire afin de régler de façon approximative les régulateurs de débit. Les bouteilles sont ensuite fermées, déconnectées et pesées. Puis elles sont reconnectées de manière à pouvoir commencer l'essai.

L'appareillage est choisi de façon à assurer la constance du débit pendant l'essai mais des variations de débit au début et à la fin de l'essai sont inévitables. Le mode opératoire ci-après, qui suppose que les bouteilles sont déconnectées des régulateurs de débit pendant les opérations de pesée, a pour but de minimiser les erreurs correspondantes.

Au cours de l'essai préliminaire, la pression et le débit de chaque constituant sont réglés aux valeurs désirées. Lorsque des débits stables ont été établis, le gaz est arrêté en fermant les robinets d'arrêt V4 puis V3, V2 et V1 dans cet ordre. Le contenu de la pièce en té est évacué par le robinet V5, puis chaque bouteille est déconnectée à la sortie du robinet V2. Chaque bouteille, avec son régulateur de pression et le robinet V2 toujours connecté, est pesée en utilisant l'un des modes opératoires décrits dans l'ISO 6142.

Chaque bouteille est reconnectée à sa pièce en té, qui est alors vidée au moyen du robinet V5 pour éliminer l'air. La pièce en té est ensuite remise sous pression en ouvrant les robinets dans l'ordre V1, V2 et V3. La période d'essai commence au moment de l'ouverture du robinet V4. Les robinets V4 de toutes les bouteilles doivent de préférence être ouverts simultanément de sorte que chaque constituant commence à passer en même temps. Si les robinets ne sont pas ouverts simultanément (il peut, par exemple, être souhaitable de purger la rampe de distribution avec du gaz de complément), le moment exact auquel chaque robinet est ouvert doit être noté.

La période d'essai doit être assez longue pour que la masse de gaz prélevée dans chaque bouteille puisse être mesurée avec précision et pour que les effets de la variation de débit au début de l'essai soient minimisés. Pendant la période d'essai, les indications de l'analyseur doivent être régulièrement observées. Les indications à utiliser pour l'étalonnage sont celles observées après la stabilisation initiale de la réponse de l'analyseur.

À la fin de la période d'essai, les bouteilles sont isolées en suivant à nouveau l'ordre de fermeture des robinets V4 (qui définit la fin de l'essai) puis V3, V2 et V1. Le gaz dans chaque pièce en té est évacué au moyen de V5 et chaque bouteille, avec son régulateur de pression et le robinet V2, est pesée comme précé-

demment. Comme pour le début de l'essai, les robinets V4 de toutes les bouteilles doivent de préférence être fermés simultanément. Le moment auquel chaque robinet V4 est fermé doit être noté si tous les robinets V4 ne sont pas fermés au même moment ou si les débits de gaz avaient commencé à s'écouler à des moments différents.

Si la taille et la masse du régulateur de débit sont telles qu'il puisse être pesé avec la bouteille et le régulateur de pression, le mode opératoire peut être simplifié. L'écoulement de gaz est commencé et arrêté au niveau du robinet V4 à la sortie du régulateur de débit comme précédemment et le régulateur de pression de la bouteille ainsi que le régulateur de débit sont pesés après déconnection à la sortie du robinet V4.

Si les gaz se sont écoulés pendant des périodes différentes, la masse de chaque gaz est corrigée pour être ramenée à la masse utilisée pendant le temps durant lequel tous les gaz s'écoulaient.

$$m'_i = \frac{m_i \cdot t_{\min}}{t_i}$$

où

m'_i est la masse corrigée de constituant i ;

m_i est la masse totale de constituant i utilisée;

t_i est le temps pendant lequel le constituant i est passé;

t_{\min} est le temps pendant lequel tous les constituants sont passés.

Les concentrations molaires sont calculées, à partir des masses corrigées, conformément à la formule du chapitre 3.

6 Sources d'erreur

On considère que la pureté des constituants et du gaz de complément est telle qu'elle n'introduit pas d'erreur significative.

La masse totale de chaque constituant qui a été utilisée peut être mesurée avec une grande précision. La précision du mélange obtenu à tout instant est principalement affectée par la constance des débits de chaque constituant. Ces débits peuvent être estimés soit par la connaissance de la stabilité des régulateurs de débit, soit par l'observation des indications d'un analyseur continu alimenté par le système de mélange. Dans ce dernier cas, les caractéristiques de l'analyseur, en particulier son temps de réponse, sa dérive et son seuil de mobilité, ont une influence déterminante sur l'évaluation de la stabilité du système.

Les variations de débit au début de l'essai et la petite quantité de gaz qui est évacuée de la pièce en té constituent d'autres sources d'erreurs. La séquence de fermeture des robinets signifie que le régulateur de débit est mis sous pression à une valeur qui correspond à celle réglée sur le régulateur de pression de la bouteille. Ceci entraîne une variation de débit quand le robinet est réouvert pour l'essai. L'amplitude de l'erreur résultante ne peut pas être supérieure à la quantité de gaz requise pour mettre le régulateur de débit sous pression par rapport à la quantité

totale de gaz qui est passé, de sorte qu'elle peut être estimée grâce à la connaissance de la géométrie interne du dispositif. De la même façon, le gaz perdu au niveau de la pièce en té peut être estimé sur la base de ses dimensions.

Par ailleurs, toute contribution de ces variations peut être mesurée en observant s'il existe une relation linéaire entre la modification de la masse observée de l'assemblage et le temps pendant lequel le gaz est passé, sous réserve de la limitation sur la masse de gaz utilisée comme décrit précédemment.

Les opérations effectuées peuvent se schématiser de la façon suivante.

- Pesée initiale de l'ensemble: bouteille + régulateur de pression + V2 donnant M .
- Au temps t_r , raccordement de V2 à la pièce en té et mise en pression: remplissage de la pièce en té par la masse m_t .

Δm_r est la variation de masse dans le régulateur de débit entre la pression p_r du régulateur de pression (V4 fermé) et la pression de fonctionnement p_f généralement proche de la pression atmosphérique.

- Au temps t_o , ouverture de V4: le débit part de zéro, passe par un maximum et se stabilise au débit de fonctionnement avec ou sans oscillations.

- Production de mélange: pendant lequel $\Delta m / \Delta t$ est constant aux erreurs de régulation près.

- Au temps t_f , fermeture de V4 suivie de celles de V3, V2 et V1: la pièce en té et le volume du régulateur de débit se remplissent à la pression p_r , $\Delta m_r \gg m_t$ et m_t sont délivrés par la bouteille après t_f , la fin des opérations d'étalonnage.

- Au temps t_d , déconnection entre V2 et la pièce en té et pesée de la bouteille donnant $M - \Delta M$.

Ces opérations sont illustrées par les figures 2 et 3 qui représentent respectivement les variations

- du débit Q ;
- de la masse de l'ensemble bouteille + régulateur de pression + V2

pendant toute l'opération.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7395:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2047e73-4cc4-49ee-8a6c-94608fd04a39/iso-7395-1984>

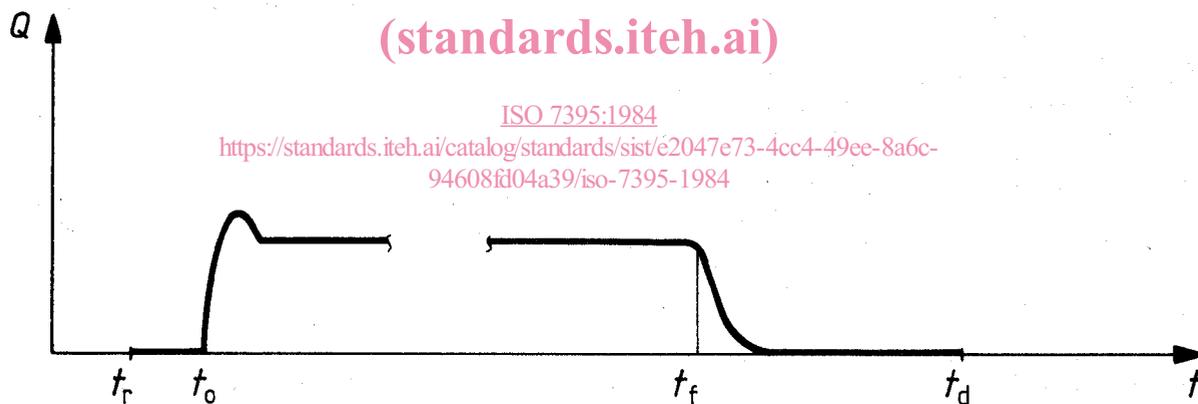


Figure 2 — Variations temporelles du débit

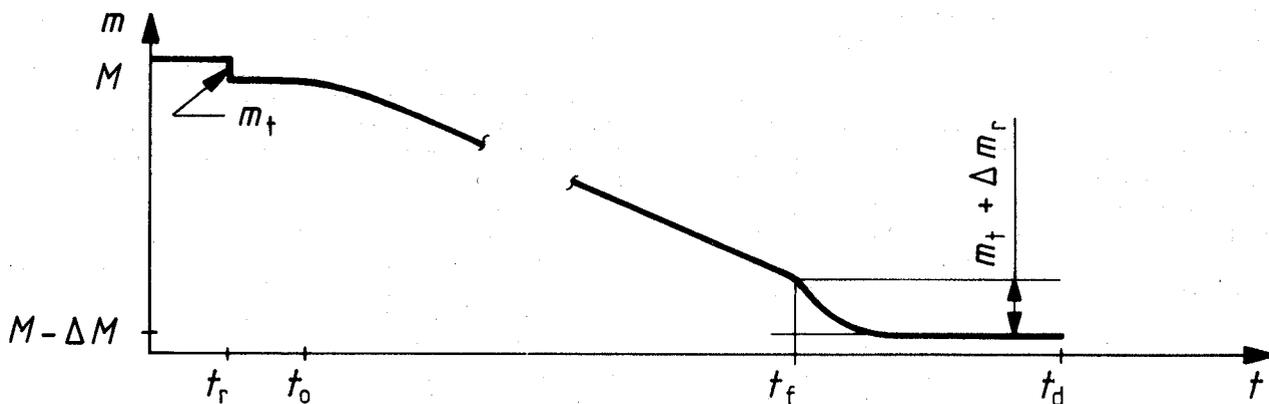


Figure 3 — Variations temporelles de la masse de l'ensemble considéré

En définitive, en prenant Δm la perte de masse pendant la période de fonctionnement théorique entre t_0 et t_f ,

$$\Delta M = \Delta m + 2 m_t + f(\Delta m_t)$$

où $f(\Delta m_t)$ est l'effet de Δm_t , qui a tendance à s'éliminer du fait que le régulateur de débit est rempli dans les mêmes conditions au temps t_0 et immédiatement après t_f ; on prendra une majoration de cet effet en adoptant, comme erreur sur m , $\pm \Delta m_t$:

$$\Delta m = \Delta M - 2 m_t \pm \Delta m_t$$

$$\frac{\Delta m}{m} < \frac{\Delta M}{M} + \frac{2 \Delta m_t}{M} + \frac{\Delta m_t}{M}$$

On peut prendre, pour l'erreur sur Δm_t (évalué d'après la géométrie de la pièce en té), 10 % de m_t évalué.

7 Exemple numérique

7.1 Erreurs de pesée

Les erreurs de pesée sont évaluées comme suit. Un mélange contenant environ 5 % de monoxyde de carbone dans l'azote est nécessaire. L'azote est fourni par une bouteille d'une masse de 70 kg, pesée sur une balance ayant une portée de 100 kg à 0,1 g près; par conséquent, l'azote est pesé à 0,2 g près. Le monoxyde de carbone est fourni par une bouteille d'une masse de 2,5 kg, pesée sur une balance ayant une portée de 10 kg à 0,01 g près; par conséquent, le monoxyde de carbone est pesé à 0,02 g près.

La bouteille d'azote est raccordée par une pièce en té dont le volume mort est égal à 5 ml à une pression absolue de 2 bar, ce qui est équivalent à 0,012 g, et le régulateur de débit a un volume mort de 50 ml qui sera passé d'une pression absolue de 1 bar à 2 bar, ce qui correspond à environ 0,058 g. Les valeurs équivalentes de monoxyde de carbone sont 1 ml et 20 ml, soit environ 0,002 g et 0,023 g respectivement.

Avec les résultats bruts de pesée, soit pour CO : $m_1 = 16,83$ g et pour N₂ : $m_2 = 331,2$ g, on passe par les calculs intermédiaires sur m_1 et m_2 , Δm_1 et Δm_2 ; $m_2 = 331,2 - 0,024$, en fonction de la précision sur la pesée, l'erreur due au volume mort est, dans ce cas, négligeable et on prend donc $m_2 = 331,2$ g.

$$\frac{\Delta m_2}{m_2} < \frac{0,2 + 2(0,012 \times 0,1) + 0,058}{331,2} \approx \frac{0,26}{331,2} \approx 0,8 \times 10^{-3}$$

pour $0,6 \times 10^{-3}$ erreur de pesée seule.

$$m_1 = 16,83 - 0,004$$

On peut donc faire, dans ce cas, la même approximation que sur m_2 et on prend donc $m_1 = 16,83$ g.

$$\frac{\Delta m_1}{m_1} < \frac{0,02 + 2(0,002 \times 0,1) + 0,023}{16,83} \approx \frac{0,043}{16,83} \approx 2,6 \times 10^{-3}$$

pour $\approx 1,2 \times 10^{-3}$ erreur de pesée seule.

On voit que l'incidence de l'erreur sur m_t est quasiment négligeable.

Par conséquent, la concentration en monoxyde de carbone est

$$x_1 = \frac{\frac{16,83}{28}}{\frac{331,2}{28} + \frac{16,83}{28}} = 0,04836$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < \frac{\Delta m_1}{m_1} (1 - x_1) + \frac{\Delta m_2}{m_2} (1 - x_1)$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < (2,6 \times 10^{-3} + 0,8 \times 10^{-3}) 0,95 < 3,3 \times 10^{-3}$$

d'où

$$x_1 = 0,04836 \pm 0,00016$$

7.2 Erreurs complémentaires dues au régulateur de débit

Un débit constant est assuré par l'emploi, pour chaque gaz, d'un régulateur de débit électronique dont la stabilité relative est de 5×10^{-3} .

La concentration instantanée x_1 en monoxyde de carbone a une erreur relative

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < (3,3 \times 10^{-3}) + 2(5 \times 10^{-3})$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < 1,3 \times 10^{-2}$$

d'où

$$x_1 = 0,04836 \pm 0,00063$$

7.3 Erreurs complémentaires dues à l'analyseur

La constance des débits individuels n'est pas vérifiée mais la constance de la composition est contrôlée à l'aide d'un analyseur. Si le signal de l'analyseur est constant à 0,8 % près (en valeur relative), la concentration instantanée en monoxyde de carbone a une erreur relative

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < (3,3 \times 10^{-3}) + (8 \times 10^{-3})$$

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} < 1,1 \times 10^{-2}$$

d'où

$$x_1 = 0,04836 \pm 0,00053$$